

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication

1020020002579 A

number:

(43) Date of publication of application:

10.01.2002

(21)Application number: 1020000036789

(71)Applicant:

HYNIX SEMICONDUCTOR INC.

(22)Date of filing:

30.06.2000

(72)Inventor:

LIM, CHAN

(51)Int. CI

H01L 21/316

(54) METHOD FOR FORMING ZIRCONIUM OXIDE USING ALD

(57) Abstract:

PURPOSE: A zirconium oxide(ZrO2) formation method is provided to entirely remove chlorine ions remained in the ZrO2 film by using an ALD(Atomic Layer Deposition) using zirconium tetra-tert-butoxide as a Zr source.

CONSTITUTION: A wafer(12) having a lower layer is loaded into a reacting chamber(10). Zr(OC(CH3)3)4 gases(zirconium tetra-tert-butoxide) as a zirconium source are supplied to the reacting chamber(10). The Zr(OC(CH3)3)4 gases are then purged. An

oxygen source is supplied to the reacting chamber(10). The oxygen source is then purged.

© KIPO 2002

Legal Status

Date of final disposal of an application (20041228)

Patent registration number (1004673660000)

Date of registration (20050112)

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

BEST AVAILABLE COPY

특2002-0002579

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. CI. ⁷ HOIL 21/316	(11) 공개번호 특2002-0002579 (43) 공개일자 2002년01월10일
(21) 출원번호	10-2000-0036789
(22) 출원일자	2000년 06월 30일
(71) 출원인	주식회사 하이닉스반도체 박종섭
(72) 발명자	경기 이천시 부발을 마미리 산136-1 임찬
(74) 대리인	경기도이천시대월면사동리현대5차아파트502-1702 특허법인 신성
설사원구 : 없음	

(54) 원자총 증척법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법

23

본 발명은 원자총 중확법을 사용한 ZrQ, 박막 중착시에 Zr 소오스로 기존의 ZrQ, 대신 Zr(OC(Ch,),),(zirconium tetra-tert-butoxide)를 사용하여 박막내 Ci기가 잔류하는 현상을 방지한다. 또한, 본 발명에서는 소오스 가스 주입시 활성화 가스로 Nh, 또는 h.씨를 사용한다. 본 발명의 일 실시에에 따르면 Zr(OC(Ch,),), 가스를 반용기에 주입시 활성화 가스로 Nh, 또는 h.씨를 등시에 주입하여 Zr(OC(Ch,),),의 리간드(lisand)와 Nh, 또는 h.씨에서 분해된 H(수소)가 반용하여 Ch, Ch, 등의 하이드로 카본(hydrocarbon) 형태로 탈착되도록 함으로써 소오스의 분해를 옮긴하고, 박막내 하이드로카본의 불순을 동도를 낮춘다. 한편, Zr(OC(Ch,),), 가스 내에는 산소가 포함되어 있어 별도의 산소(0) 소오스(예컨 대, HO 증기, Q, 가스, No 가스)를 사용하지 않고도 ZrQ, 박막의 중착이 가능하며, 이때 산소 소오스 공급 구간에서 Nh, 또는 h를 사용한다.

母班左

도1

MOIOL

지르코늄산화막, 원자총 증착법, 염소기, 용집 현상, Zr(OC(CH3)3)4

BAN

도명의 권용을 설명

도 1은 원자층 중착 장비의 구성 및 본 발명의 일 실시에에 따른 소오스 가스 공급 개념도.

+ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

10 : 반응기 11 : 배출 펌프 12 : 웨이퍼

13 : Zr(OC(CH,),), 저장 용기 14 : HO 중기 저장 용기

##

连身9 号码

壁염이 今年上 기술 및 그 분야의 증례기술

본 발명은 반도체 제조 기술에 관한 것으로, 특히 지르고늄산화막(zirconium oxide, ZrQ) 형성방법에 관한 것이며, 더 자세히는 원자총 중착법을 이용한 ZrQ, 박막 형성방법에 관한 것이다.

반도체 메모리를 비롯한 반도체 소자에서 유전체는 게이트 산화막이나 케페시터 유전체 등에 사용되고 있으며 유전체 특성은 소자의 동작 특성에 매우 큰 영향을 미치고 있다.

종래에는 게이트 산화막이나 캐패시터 유전체 재료로 전통적인 유전체 박막인 실리콘산화막(SIQ)이 주종을 이루었으나, 소자의 고집적화와 고속동작화 추세에 따라 그 한계에 있으며, 이에 따라 TiQ, Al_Q, 등의 새로운 유전체 물질에 대한 연구가 한창 진행 중에 있다.

이러한 새로운 유전체 물질 증의 하나로 ZrD를 들 수 있다. ZrD는 특히 차세대 고집적 메모리 소자의 게이트 산화막으로의 적용이 예상되고 있다.

ZrO, 박막은 원자층 중확법(Atomic Layer Deposition)을 통해 중확하고 있는데, 통상 기관을 일정 온도로 유지하면서 Zr(지르코늄) 소오스인 ZrCI,와 O(산소) 소오스인 HO 증기(vapor)를 번갈마 가면서 기관 표 면에 분사하며, 원료 물질 주입사이에 퍼지(purge) 과정을 삽입하여 잔여 소오스 물질을 제거하면서 ZrO, 박막용 중확하고 있다.

그러나, 상기와 같은 기존의 원자층 중확법을 통해 형성된 ZrQ 박막은 Zr 소오스로 사용되는 ZrCl로 인하여 그 내부에 Cl(염소)가가 잔존하여 박막의 전기적 특성이 열화되고 박막의 용접(aggromeration) 현상이 발생하기 쉬운 문제점이 있었다. 또한, ZrCl는 실온에서 교체 상태미대, 25 기압(atm), 437℃에서 녹는점이 존재하여 소오스 물질을 기상 상태로 반응 쳄버(reaction chamber) 내에 전달하기 어렵다.

监督的 的氧亚双合长 对金母 矛刀

본 발명은 박막 내 영소기의 잔류에 기인하는 박막의 전기적 특성 저하나 용집 현상을 방지할 수 있는 원 자층 중착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은 원자층 중학법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법에 있어 서, 소정의 하부층이 형성된 웨이퍼를 반응기 내에 로당하는 제1 단계; 상기 반응기 내에 지르코늄(Zr) 소오스로서 Zr(OC(CN,),), 가스를 공급하는 제2 단계; 상기 Zr(OC(CN,),), 가스를 퍼지하는 제3 단계; 상기 반응기 내에 산소(0) 소오스를 공급하는 제4 단계; 및 상기 산소 소오스를 퍼지하는 제5 단계를 포함하며 이루어진다.

또한, 본 발명은 원자총 중확법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법에 있어서, 소정의 하부층이 형성된 웨이퍼을 반응기 내에 로딩하는 제1 단계: 상기 반응기 내에 Zr(OC(CN,),), 가스를 공급하는 제2 단계: 상기 Zr(OC(CN,),), 가스를 퍼지하는 제3 단계: 상기 반응기 내에 NH, 가스 또는 H,+N, 가스를 공급하는 제4 단계: 상기 NH, 가스 또는 H,+N, 가스를 퍼지하는 제5 단계: 및 상기 제2 내지 제5 단계를 다수 번 반복하여 예정된 두페의 지르코늄산화막을 얻는 제6 단계를 포함하여 이루어진다.

즉, 본 발명은 원자층 중학법을 사용한 Zrû, 박막 중착시에 Zr 소오스로 기존의 Zrû, 대신 Zr(0C(Ch,),),(zirconium tetra-tert-butoxide)를 사용하여 박막내 Ci기가 잔류하는 현상을 방지한다. 또한, 본 발명에서는 소오스 가스 주입시 활성화 가스로 Mi, 또는 H.씨를 사용한다. 본 발명의 일 실시에에 따르면 Zr(0C(Ch,),), 가스를 반응기에 주입시 활성화 가스로 Mi, 또는 H.씨를 동시에 주입하여 Zr(0C(Ch,),),의 리간드(ligand)와 Mi, 또는 H.에서 분해된 H(수소)가 반응하여 Ch, Ch, 등의 하이드로카 본(bydrocarbon) 형태로 활착되도록 할으로써 소오스의 분해를 촉진하고, 박막내 하이드로카본의 불순을 동도를 낮춘다. 한편, Zr(0C(Ch,),), 가스 내에는 산소가 포함되어 있어 별도의 산소(0) 소오스(예컨대, HO 증기, G. 가스, NO 가스, G. 가스)를 사용하지 않고도 ZrG, 박막의 중착이 가능하며, 이때 산소 소오스 공급 구간에서 Mi, 또는 H를 사용한다.

이하, 본 발명이 숙한 기술분이에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 보다 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여 본 발명의 바람직한 실시예를 소개하기로 한다.

첨부된 도면 도 1은 원자층 중학 장비의 구성 및 본 발명의 일 실시에에 따른 소오스 가스 공급 개념도로 서, 이하 이를 참조하며 설명한다.

도 1을 참조하면, 원자층 중착법에 의해 ZrO, 박막을 형성하기 위해서는 우선 배출 펌프(11)를 갖춘 반용기(10) 내에 웨이퍼(12)를 위치시키고, 웨이퍼(12)를 일정 온도(바람직하게, 2500~450°c)로 유지하면서 먼저 Zr 소오스인 Zr(CC(CH,),)를 일정 시간(바람직하게, 0.1~3초) 동안 반응기(10) 내에 흘려주어 웨이퍼(12)의 표면에 Zr가 흡착되도록 한다.

이어서, 미반용 Zr 소오스 및 반용 부산물을 제거하기 위해서 NL 가스를 일정 시간(바람직하게, 0.1~5

초) 동안 반응기(10) 내에 끌려 퍼지(purse)를 실시한다. 이때, N 퍼지를 대신하여 고진공 퍼지를 실시할 수 있다.

다음으로, 0(산소) 소오스인 H₋0 증기를 일정 시간(바람직하게, 0.1~5초) 동안 반응기(10) 내에 출려주 어 웨미퍼(12) 표면에 0(산소)가 흡착되도록 한다.

계속하여, 미반응 0 소오스 및 반응 부산물을 제거하기 위해서 N. 가스를 일정 시간(바람직하게, 0.1~5초) 동안 반응기(10) 내에 흘려준다. 이때에도 역시 N. 퍼지를 대신하여 고진공 퍼지를 실시할 수 있다.

상기와 같은 과정을 한 사이클(cycle)로 하여 원하는 두꼐의 ZrO, 박막을 얻을 때까지 상기 사이물을 반복한다.

상기와 같은 중착 반응시에 반응기(10) 내부의 압력은 100mtorr~3Torr로 유지하는 것이 바람직하다. 도면 부호 '13'은 Zr(0C(0N,),), 저장 용기, '14'는 NO 증기 저장 용기를 나타낸 것이다.

한편, Zr 소오스인 Zr(OC(Ch,),)의 주입 구간에서 활성화 가스로서 NH, 가스 20~1000sccm을 동시에 플로 우시될 수 있다. 이 경우 NH, 가스는 Zr(OC(Ch,),)가 주입되지 않는 가스 라인을 통해서 기판에 공급되어 야 Zr(OC(Ch,),)와 NH, 가스의 라인 내 반응에 의한 파티를(particle) 생성을 방지할 수 있다.

상기의 ZrO, 박막 증착 과정 중에서 HO 증기 공급시 NH, 가스물 함께 공급하는 것도 가능하다. 이 경우 NH, 가스는 HO 증기와 동일한 가스 라인을 통해서 반응기(10)에 공급하여야 하는데, 이는 동일한 가스 라인을 통하지 않은 상태에서 NH, 가스와 HO 증기를 공급하게 되면 다음의 파티물이 발생하기 때문이다.

또한, Zr(OC(CH,)), 및 HO 증기 각각의 공급 과정에서 NH, 가스를 각각의 원료 물질과 동시에 공급하여 ZrO, 박막을 형성하는 것도 가능하다. 물론 이때에도 파티를 발생을 고려하여 NH, 가스 공급 라인을 결정해야 할 것이다. 즉, Zr(OC(CH,)), 가스 공급시 NH, 가스는 Zr(OC(CH,)), 가스가 주입되지 않는 가스 라인을 통해서 기관에 공급되어야 하고, HO 증기 공급시에는 NH, 가스를 동일한 가스 라인을 통해서 공급해야 한다.

끝으로, 상기와 같이 중착된 ZrC, 박막에 대해 UV-C, NeO, C, 가스 중 적어도 어느 하나를 즐라즈마 소오 스로 사용하여 산소 둘라즈마 처리를 실시한다. 이러한 산소 틀라즈마 처리는 박막 내에 할유된 C,H 불순 물, 유기를 등을 제거하고, 산소 공공(oxygen vacancy)을 채워 박막의 전기적 특성을 개선한다.

한편, Zr(OC(CN₆)₆)₄ 가스 내에는 산소가 포함되어 있어 별도의 산소(0) 소오스(예컨대, H₂0 증기, Q 가스, N₂0 가스, Q 가스)를 사용하지 않고도 ZrQ 박막의 중확이 가능하며, 이때 산소 소오스 공급 구간에 서 산소 소오스 대신 NH, 또는 H2+N₆가스를 공급한다. 즉, Zr(OC(CN₆)₆)₄ 가스 공급, N₂ 퍼지(또는 고진공 퍼지), NH, 가스 공급, N₃ 퍼지(또는 고진공 퍼지)의 사이를을 다수 번 반복 수행하게 된다. 또한, Zr(OC(CN₆)₆)₄, 가스 공급시 NH₆ 가스를 함께 공급할 수도 있다.

상기와 같은 원자층 중착법을 통해 ZrO, 박막을 중착하는 경우, Zr(OC(CH_a)_a), 가스를 Zr의 소오스(전구체)로 사용하기 때문에 기존의 ZrCI, 사용으로 인한 박막 내부의 염소기 잔류에 의한 박막의 전기적 특성 열화 및 박막의 용집 현상을 방지할 수 있다. 또한, Zr(OC(CH_a)_a), 가스는 약 90℃ 정도의 끊는점을 가지 기 때문에 기상 상태로 반응 챔버 내에 전달하기 용이한 장점이 있다.

그리고, 본 발명에서 소오스의 활성화 가스로 사용된 NH, 가스(또는 HeM, 가스)는 Zr(OC(CH,),),의 리간드와 NH, 또는 He에서 분해된 H(수소)가 반응하여 CH, CH, 등의 하이드로카본 형태로 탈착되도록 할으로써 소오스의 분해를 촉진하고, 박막내 하이드로카본의 불순률 농도를 낮추는 작용을 한다.

이상에서 설명한 본 발명은 진술한 실시에 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술 적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하 는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 맹백할 것이다.

에컨대, 전술한 실시에에서는 활성화 가스로 NH, 가스물 사용하는 경우를 일레로 줄어 설명하였으나, 본 발명은 NH, 가스를 N-N, 가스로 대체하여 사용하는 경우에도 적용된다.

또한, 전술한 실시에에서는 산소 소오스로 H₂0 증기를 사용하는 경우를 일레로 돌아 설명하였으나, H₂0 증기를 O₂ 가스, N₂0 가스, O₄ 가스 등으로 대체하거나 혼합 사용하는 경우에도 본 발명은 적용된다.

监罗의 多子

진술한 본 발명은 ZrO, 박막 내의 영소기 잔류를 근본적으로 방지하며 박막의 전기적 특성 영화 및 용집 현상을 억제하는 효과가 있다. 또한, 본 발명은 소오스의 활성화 가스로 NH, 가스 또는 NH, 가스를 사용 함으로써 소오스의 분해를 촉진하고 박막내 하미드로카본의 불순을 농도를 낮추는 효과가 있다.

(57) 경구의 범위

성구함 1. 원자층 중착법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법에 있어서,

소정의 하부층이 형성된 웨이퍼를 반응기 내에 로딩하는 제1 단계;

상기 반응기 내에 지르코늄(Zr) 소오스로서 Zr(OC(CN_a)_a)_a 가스플 공급하는 제2 단계:

상기 Zr(OC(CH,),), 가스를 퍼지하는 제3 단계;

상기 반응기 내에 산소(0) 소오스를 공급하는 제4 단계; 및

상기 산소 소오스물 퍼지하는 제5 단계

클 포함하여 이루어진 원자층 중착법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법.

청구한 2. 제1한에 있어서,

상기 제2 내지 제5 단계를 다수 번 반복하여 예정된 두째의 지르코늄산화막을 얻는 제6 단계를 더 포함하며 이루어진 것을 특징으로 하는 원자총 중착법을 미용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 3. 제2항에 있어서,

상기 지르고늄산화막에 대해 산소 름라즈마 처리를 실시하는 제? 단계를 더 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 원자층 중착법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법.

경구한 4. 제1한에 있어서,

상기 제2 단계에서,

상기 반응기 내에 ML 가스 또는 N-ML 가스를 더 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증확법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법.

청구함 5. 제1학 또는 제4함에 있어서,

상기 제4 단계에서,

상기 반응기 내에 Mil 가스 또는 HeML 가스를 더 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 중착법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법.

경구학 6. 제4학에 있어서.

상기 제2 단계에서,

상기 NH, 가스 또는 N-ML 가스는 상기 Zr(OC(CNL)), 가스와는 별도의 공급 라인을 통해서 공급하는 것을 특징으로 하는 원자를 중확법을 미용한 지르고늄산화막 형성방법.

청구한 7. 제5한에 있어서,

상기 제4 단계에서,

상기 배, 가스 또는 반에, 가스는 상기 산소 소오스와 동일한 공급 라인을 통해서 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 중착법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법.

청구항 8. 제1항 내지 제4항 중 머느 한 항에 있어서,

삼기 산소 소오스는,

HO 증기, Q 가스, HO 가스, Q 가스 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 원자총 증착 법을 미용한 지르고늄산화막 형성방법.

청구함 9. 제1함 내지 제4함 중 머느 한 함에 있어서,

상기 제3 단계 및 제5 단계에서,

N. 퍼지 또는 고진공 퍼지물 실시하는 것을 특징으로 하는 원자층 중착법을 이용한 지르고늄산화막 형성 방법 성구한 10. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 단계에서,

상기 웨미퍼의 온도는 250∼450℃인 것을 특징으로 하는 원자총 중척법을 미용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 11. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 내지 제5 단계에서,

상기 반응기의 압력은 100mtorr~3Torr인 것을 특징으로 하는 원자용 중확법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법.

청구한 12. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 단계 및 상기 제4 단계에서,

상기 Zr(CC(CN₄)₄)₄ 가스와 산소(0) 소오스는 각각 0.1~5초 동안 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 중 확법률 미용한 지르코늄산화막 형성방법.

경구함 13. 제9항에 있어서,

상기 제3 단계 및 상기 제5 단계에서,

각각 0.1~5초 동안 퍼지를 실시하는 것을 특징으로 하는 원자층 중확법을 미용한 지르코늄산화막 형성방 법.

경구한 14. 제4항에 있어서,

상기 제7 단계에서,

상기 NHL 가스 또는 1년세년 가스의 유량이 20∼1000sccm인 것을 특징으로 하는 원자층 중확법을 미용한 지르고늄산화막 현성방법.

청구한 15. 제3한에 있어서,

상기 산소 둘라즈마 처리는,

UV-CL, NLO, CL, 가스 중 적대도 에느 하나를 클라즈마 소오스로 사용하며 실시하는 것을 특징으로 하는 원자총 중착법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법.

청구항 16. 원자총 증석법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법에 있어서,

소정의 하부층이 형성된 웨이퍼를 반응기 내에 로딩하는 제1 단계;

상기 반응기 내에 Zr(OC(CL)+). 가스를 공급하는 제2 단계;

상기 Zr(OC(CH₄)₄)₄ 가스쁠 퍼지하는 제3 단계;

상기 반응기 내에 제, 가스 또는 나나, 가스를 공급하는 제4 단계;

상기 배, 가스 또는 바바 가스를 퍼지하는 제5 단계; 및

상기 제2 내지 제5 단계를 다수 번 반복하여 예정된 두패의 지르코늄산화막을 얻는 제6 단계를 포함하여 이루어진 원자층 중착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

성구한 17. 제16한에 있어서,

상기 제2 단계에서,

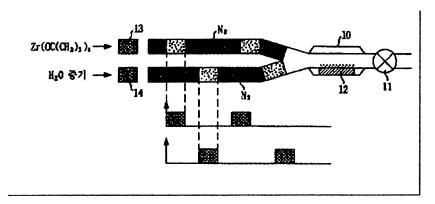
상기 반응기 내에 HL, 가스 또는 1년에, 가스를 더 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 중축법을 이용한 지르고늄산화막 형성방법.

원구항 18. 제16항 또는 제17항에 있어서,

UV-Q, N₂, Q, Q, Q, TA 중 적대도 어느 하나를 즐라즈마 소오스로 사용하여 상기 지르코늄산화막에 대해 산소 클라즈마 처리를 실시하는 제7 단계를 더 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 원자층 중착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

SB

도倒1



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.